PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-338228

(43)Date of publication of application: 27.11.2002

(51)Int.CI.

CO1B 33/12 CO1G 19/02

(21)Application number: 2001-138241

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing: 09.05.2001

(72)Inventor: HORIKIRI TOMONARI

MIYATA HIROKATSU

(54) MESO-STRUCTURE THIN FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a meso-structure thin film having orientational tube like fine pores on an optional substrate.

SOLUTION: The method for forming the meso-structure thin film by applying a precursor solution containing a surfactant and an inorganic oxide precursor material on the substrate by spin coating includes a process for preparing the precursor solution containing the surfactant and the inorganic oxide precursor material, a process for holding the substrate outside the rotation center of a spin coater and a process for placing the precursor solution on the substrate and applying the solution by spin coating to form the thin film of the meso- structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号 特開2002-338228

(P2002-338228A) (43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51) Int. C1. * 識別記号 F1 テーマコード (参考)
C01B 33/12 C01B 33/12 C 46072
C01G 19/02 C01G 19/02 C

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願2001-138241(P2001-138241)

(22) 出願日 平成13年5月9日(2001.5.9)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 堀切 智成

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 宮田 浩克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メソ構造体薄膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 任意の基板上に配向性のチューブ状細孔を有するメソ構造体薄膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 スピンコーティングにより界面活性剤と 無機酸化物削配物質を含む削原体溶液を基板上に整布し てメリ構造体導膜を作成する方法において、界面活性剤 と無機酸化物削配物質を含む削配体溶液を調整する工程 と、基板をスピンコーティング装置の回転中心の外側に 保持する工程と、該基板上に削配体溶液を設せてスピン コーティングにより整布してソ構造体の薄膜を作成す る工程とを含むメソ構造体の薄膜を作成する工程とを含むメソ構造体の薄膜を作成す

【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤と無機酸化物前駆物質を含む 前駆体溶液を遠心力を用いて基板上に塗布して作成され たメソ構造体薄膜であって、該薄膜内のチューブ状の細 孔が基板に印加された遠心力の方向に略平行に配向して いることを特徴とするメソ構造体薄膜。

【請求項2】 前記チューブ状の細孔内に界面活性剤が 充填されている請求項1記載のメソ構造体薄膜。

【請求項3】 前記チューブ状の細孔内から界面活性剤 が除去された中空の構造からなる請求項第1項記載のメ 10 ソ構造体薄膜。

【請求項4】 スピンコーティングにより界面活性剤と 無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を基板上に塗布し てメソ構造体薄膜を作成する方法において、界面活性剤 と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を調整する工程 と、基板をスピンコーティング装置の回転中心の外側に 保持する工程と、該基板上に前駆体溶液を載せてスピン コーティングにより塗布してメソ構造体薄膜を作成する 工程とを含むことを特徴とするメソ構造体薄膜の製造方 法。

【請求項5】 スピンコーティングにより界面活性剤と 無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を基板上に塗布し てメソ構造体薄膜を作成する方法において、界面活性剤 と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を調整する工程 と、基板をスピンコーティング装置の回転中心の外側に 保持する工程と、該基板上に前駆体溶液を載せてスピン コーティングにより除布してメソ構造体羞臓を作成する 工程と、作成したメソ構造体薄膜中のチューブ状の細孔 から界面活性剤を除去して中空の構造とする工程を含む ことを特徴とするメソ構造体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

[発明の属する技術分野] 本発明は触媒や吸着剤等に用 いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、より詳しく は、メソ構造体薄膜およびその製造方法に関し、所望の 方向に細孔構造の配向方向が制御されたメソ構造体薄膜 およびその製造方法に関するものである。

[00021

【従来の技術】多孔質材料は、吸着、分離など様々な分 野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、 細孔径が2nm以下のマイクロポーラス、2~50nm のメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類 される。マイクロボーラスな多孔体には天然のアルミノ ケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属 リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを 利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズ の反応容器として利用されている。

【0003】報告されているマイクロボーラスクリスタ ルにおいては、細孔径は最大で1.5 nm程度であり、

きないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重 要な課題である。この様な大きなボアを有する物質とし てシリカゲル、ビラー化粘土等が知られていたが、これ らにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題 であった。

【0004】この様な背景の中、径の揃ったチューブ状 のメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポー ラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開 発された。一方は、"Nature"第359巻、71 0頁に記載されているような、界面活性剤の存在下にお いてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成される MCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、"Jou rnal of Chemical Society Chemical Communications" O 1993巻、680頁に記載されているような、層状ケ イ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニ ウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16 と呼ばれる物質である。

【0005】この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳 20 型となってシリカの構造制御が行われていると考えられ ている。これらの物質は、ゼオライトのボアに入らない ような蓄高い分子に対する触媒として非常に有用な材料 であるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料 への応用も考えられている。

【0006】このような規則的な細孔構造を有するメソ ポーラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用す る場合、これらの材料を基板上に均一に保持する技術が 重要である。基板上に均一なメソポーラス薄膜を作成す る方法としては、例えば"Chemical Comm 30 unications"の1996巻、1149頁に記 載されているようなスピンコートによる方法、"Nat ure"第389巻、364頁に記載されているような ディップコートによる方法、"Nature"第379 巻、703頁に記載されているような関体表面に脚を析 出させる方法等がある。

[0007]

[発明が解決しようとする課題] しかし、これら従来の メソ構造体薄膜の製造方法には以下に述べるような問題 点があった。すなわち、通常用いられるスピンコート膜 40 等の場合には、基板上の前駆体溶液が受ける遠心力の方 向を制御していないため、膜全体にわたってのメソ構造 体の方向性がなく、細孔を配向させることができない。 また、一方メソ構造体を基板上に析出させる方法の場合 には、形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持 った膜の形成は雲母やグラファイトのへき開面のような 原子レベルでの秩序性のある基板に限られている。

【0008】このため、任意の基板上に配向性を有する 無機酸化物メソ構造体薄膜を形成する技術が求められて いた。これを解決するための技術として、例えば、"N さらに径の大きな固体の合成はマイクロボアには吸着で 50 ature"誌、第390巻、674頁に記載されてい るような、基板上に配された前駆体溶液の浸透液を用い て細孔方向を制御する方法や、 "Langmuir" 誌、第15巻、第4544頁に記載されているような。 溶液の流れの中に基板を保持して細孔方向を制御する方 法等が提案されている。しかし、これらの方法は、複雑 な装置を用いる必要があり、また、薄膜の形状等に制限 が生じるという問題点があった。

【0009】本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み なされたもので、基板上に配向性の細孔を有するメソ構 造体薄膜を提供すること、および簡単な方法で任意の基 10 板上に配向性の細孔を有するメソ構造体薄膜を作成する 方法を提供することを目的とするものである。

[0 0 1 0]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、界面活 性剤と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を遠心力を 用いて基板上に塗布して作成されたメソ構造体薄膜であ って、該薄膜内のチューブ状の細孔が基板に印加された 遠心力の方向に略平行に配向していることを特徴とする メソ構造体薄膜である。

【0011】前記チューブ状の細孔内に界面活性剤が充 20 填されていても、チューブ状の細孔内から界面活性剤が 除去された中空の構造からなるものでも良い。

【0012】また、本発明は、スピンコーティングによ り界面活性剤と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を 基板上に塗布してメソ構造体薄膜を作成する方法におい て、界面活性剤と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液 を調整する工程と、基板をスピンコーティング装置の回 転中心の外側に保持する工程と、該基板上に前駆体溶液 を載せてスピンコーティングにより塗布してメソ構造体 薄膜を作成する工程とを含むことを特徴とするメソ構造 30 体薄膜の製造方法である。

【0013】さらに、本発明は、スピンコーティングに より界面活性剤と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液 を基板上に塗布してメソ構造体薄膜を作成する方法にお いて、界面活性剤と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶 液を調整する工程と、基板をスピンコーティング装置の 回転中心の外側に保持する工程と、該基板上に前駆体溶 液を載せてスピンコーティングにより塗布してメソ構造 体薄膜を作成する工程と、作成したメソ構造体薄膜中の とする工程を含むことを特徴とするメソ構造体薄膜の製 造方法である。

[0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 図1は本発明のメソ構造体薄膜の一例を示す機ず図であ り、図1 (a) は平面模式図、図1 (b) はAA線断面 模式図を示す。本発明のメソ構造体薄膜は、界面活性剤 と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を、遠心力を用 いて基板上に塗布して作成された薄膜であって、該薄膜 された遠心力の方向4に勝平行に配向していることを特 徴とする。

【0015】また、本発明のメソ構造体薄膜の製造方法 は、スピンコーティングにより界面活性剤と無機酸化物 前駆物質を含む前駆体溶液を基板上に途布してメソ構造 体薄膜を作成する方法において、前駆体溶液を調整する 工程と、基板をスピンコーティング装置の回転中心の外 側に保持する工程と、該基板上に前駆体溶液を載せてス ピンコーティングにより塗布してメソ構造体の薄膜を作 成する工程とを含むことを特徴とする。

【0016】図2は、本発明における基板の保持の一例 を示す概略図である。本発明に用いられるスピンコーテ イング装置において、図2に示すように、メソ構造体薄 膜を形成する基板12はスピンコーティング装置の回転 中心13の外側に置かれる。通常のスピンコーティング では、基板は回転中心13の上に置かれるために、回転 によって基板の中心から放射状の全方向に遠心力を受け るが、本発明の場合には、基板12には図中に矢印で示 した一方向の遠心力が発生する。

【0017】メソ構造体の薄膜の形成時に、前駆体溶液 の流動が発生する場合に、メソ構造体内のチューブ状細 孔が流動の方向に配向することは知られており、"Na ture"誌、第390巻、674頁に記載されている ように、このことを利用した配向性のメソ構造体薬障の 形成方法が検討されている。

【0018】通常のスピンコーティングの場合、基板上 の前駆体溶液が放射方向に流動するために、中心から放 射状にチューブ状細孔が配向する傾向にある。但し、遠 心力Fは角速度ω、中心からの距離 r と

[0019]

【数1】

F∝rω²

【0020】の関係があるため、遠心力は回転中心に近 いほど弱く、基板中心部では理論的には0になるため、 中心部では配向はランダムになる結果、明瞭な放射状の 配向を基板全体にわたって達成するのは困難である。

【0021】本発明の場合には、基板はスピンコーティ ング装置の回転中心の外側に置かれるため、基板上の前 駆体溶液には一方向の力が働き、結果として引き起こさ チューブ状の細孔から界面活性剤を除去して中空の構造 40 れる流動が、チューブ状細孔を遠心力の像く方向に配向

> 【0022】図3は本発明に用いられる基板ホルダーの 一例を示す概略図、図4は図3の基板ホルダーのBB線 断面図である。

【0023】図2の基板ホルダー11に基板を固定する 方法には、特に限定はないが、スピンコーティング装置 の回転軸を中空にして真空ポンプに接続し、図3に示す ような構成の基板ホルダー11を用いて真空チャックす る方法が一般的である。基板12が基板ホルダー11に 2内のチューブ状の細孔3の長軸方向が、基板1に印加 50 固定される様子を図4の断面図を用いて説明する。図4

において、基板12と基板ホルダー11上に設けられた 溝22の間の空間は、溝の中心に形成された孔23とス ピンコート装置の回転軸21を繋ぐ空洞24を通して真 空ポンプによって真空状態に置かれ、基板12が基板ホ ルダー11に固定される。

【0024】基板ホルダーに固定した基板に界面活性剤 と無機酸化物前駆物質を含む前駆体溶液を滴下する。本 発明のメソ構造体薄膜の形成に用いる前駆体溶液は、少 なくとも、界面活性剤を含む溶剤に触媒を加えた溶液 に、加水分解重縮合等の何らかの方法で無機酸化物を生 10 成する化合物からなる無機酸化物前駆物質を混合したも のであり、この前駆体溶液は公知のものであってよい。

【0025】界面活性剤は、4級アルキルアンモニウム や、ポリエチレンオキシドを親水基として含む非イオン 性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面 活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて 決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくする ために、メシチレンのような添加物を加えても良い。

【0026】触媒は、塩酸等の酸や水酸化ナトリウム等 の塩基があげられるが、より好ましくは塩酸が良い。ま 20 た、用いられる溶剤としては、界面活性剤や触媒、無機 酸化物を生成する化合物が溶解すれば特に限定しない が、より好ましくは水、アルコールがあげられる。

【0027】無機酸化物を生成する酸化物前駆物質とし ては、ハロゲン化物、アルコキシドなどがあげられる。 形成される酸化物には限定はないが、酸化ケイ素、酸化 チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化ガリウム、 酸化アルミニウム、酸化パナジウム等が良好に適用さ れ、また2種類以上の元素の複合酸化物であっても良 W.

【0028】前駆体溶液を塗布する基板は、その材質に 特に限定はなく、広い範囲の材料が適用可能である。例 示すると、ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能であ る。ただし、前駆体溶液と反応を起こさないものを選択 する必要がある。

【0029】基板として、何らかの形で配向処理が表面 に施されたものを用いても良い。配向処理とは、液晶の 配向に用いられる方法と同じもので、ラビング処理や斜 方蒸着等公知の方法を用いることができる。この場合に は、配向処理による配向方向と、スピンコート時の遠心 40 力の方向が一致するようにする必要がある。

【0030】前述のような基板ホルダーに基板を固定 し、前駆体溶液を滴下した後にスピンコーティング装置 を回転させると、溶液は遠心力を受けて基板の上を円周 方向へ移動し、この時発生する流動を用いることで本発 明ではミセルの方向制御、すなわち細孔構造の配向制御 が可能となる。回転数は膜厚に応じて設定され、回転数 が高いほど、細孔の一軸配向性が高く、膜厚が薄い膜が 形成される。

が好ましいため、半径が大きいほうが有利であり、基板 の固定位置は、基板ホルダーのできるだけ外側が良い。 使用するスピンコーティング装置の大きさに基づく許容 範囲内で、最適な基板ホルダーを設計し、使用するのが 望ましい。メソ構造体の細孔の配向性は、遠心力のみな らず、溶液の粘度や使用する界面活性剤種、酸化物前駆 体種、溶媒種、基板、温度、湿度等に影響されるため、 回転中心から同じ距離になるように基板を保持しても、 同じ配向性を得られるとは限らない。

【0032】基板ホルダーの材質は、薬品、特に酸に対 する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ステン レス、ポリプロピレンやテフロン (登録商標) のような ものを用いることができる。図3では、4枚の基板を固 定できる構成の基板ホルダーを示したが、円周に沿って 中心に対して対称で同じ位置であれば、さらに多くの基 板が保持できるようにしても良い。

【0033】また、このスピンコーティング装置全体は 温度及び湿度が調整された空間に設置されていることが 好ましくい。温度、湿度は目的の酸化物、界面活性剤 種、溶媒等に応じて最適になるように制御を行う。この 様にして基板上に形成された膜を、乾燥することによ り、細孔内に界面活性剤を保持した酸化物メソ構造体薬 膜が得られる。

【0034】このメソ構造体からテンプレートの界面活 性剤ミセルを除去することで中空構造のメソ構造体薄膜 を作成することができる。界面活性剤の除去は、焼成、 溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出、紫外光 照射とその際に生じたオゾンによる分解、オゾン水溶液 による分解等の中から選択される。例えば、シリカメソ 30 構造体薄膜の場合には、空気中、550℃で10時間焼 成することによって、メソ構造をほとんど破壊すること なくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去するこ とができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、10 0%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に 耐えられない材質の基板上にメソポーラス薄膜を形成す ることが可能である。

[0035]

【実施例】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を 説明する.

【0036】実施例1

アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄 し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした38m m(1.5インチ)角の無アルカリガラス(コーニング (Corning) 社製、7059) を基板として用い た。

【0037】ポリエチレンオキシド10セチルエーテル (アルドリッチ (Aldrich) 社製) 6.0gを6 2mlの水に溶解し、これにオルトケイ酸テトラメチル 2m1 (キシダ化学(株)製)を添加し、80℃に 【0031】基板ホルダーは、遠心力が大きく働くほう 50 加熱し均一溶液になるよう攪拌した。これに濃塩酸(約

35%、キシダ化学(株)製)0.5m1を加え、80 ℃、500mmHgで30分かく拌し、前駆体溶液とし

【0038】温度25℃、湿度60%の恒温湿槽内に設 置されているスピンコート装置を用いてメソ機造体基礎 を作成した。使用した基板ホルダーは、図3に示したの と同じ、4枚の基板を真空チャッキングによって保持で きる構成のものであり、半径17cmの円形基板ホルダ ーに、基板の端部と回転中心の間が160mm離れた位 置に密着させた上記ガラス基板に、前記コート液を適下 10 し、2000 r pmで30秒間回転させた。その後室温 下空気中で12時間乾燥し、透明のシリカメソ構造体薄 膜を作成した。

【0039】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基 板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔4.3 7 nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属され る強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナル な細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域に は回折ピークが認められないことから、壁を構成するシ リカは非晶質であることがわかった。

【0040】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャン ネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線 回折分析による評価を行った。この方法は、 "Chem istry of Materials" は、第11 巻、1609頁に記載されているような、基板に垂直な (110) 面に起因するX線回折強度の面内回転依存性 を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分 布を調べることができる。本実施例で作製したシリカメ ソ構造体薄膜について測定された(110)面同折強度 の面内回転角度依存性を図5に示す。この測定において 30 対してフラットであり、面内方向の構造異方性が殆ど無 は、基板上に働く遠心力の方向を0°とした。この図5 に示したように、0°を中心としたガウシアン型のプロ ファイルが得られた。これより、本実施例で作動された シリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはスピン コート時の遠心力の働く方向に対して平行な方向に配向 しており、その配向方向の分布は半値幅が約46°であ ることが示された。

【0041】このシリカメソ構造体の薄膜を作成した基 板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で500℃ 表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認めら れなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結 果、面間隔3.44nmの、ヘキサゴナル構造の(10 0) 面に帰属される強い回折ピークが観測され、ヘキサ ゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられ た。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されて おらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認さ れた。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この 焼成後の試料には既に界面活性剤に起因する有機物成分 は残存していないことが確かめられた。

【0042】焼成後の試料に関しても、細孔の配向性を 調べるために面内X線回折分析を行った。この場合も

(110) 面回折強度の面内回転角度依存性を測定し た。その結果、焼成前のメソ構造体薄膜で測定されたの とほぼ同じプロファイルが得られ、細孔の配向が完全に 保持されていることが確かめられた。

【0043】焼成前後の薄膜を、遠心力の方向に対して 垂直にカットし、断面の透過電子顕微鏡観察を行ったと ころ、どちらの薄膜に関しても、断面にヘキサゴナル構 造の細孔が確認され、チューブ状のチャンネルが遠心力

の方向に配向していることが確認された。 【0044】比較例1

比較例として、基板の重心をスピンコート装置の回転軸 上にあわせて密着させる、通常のスピンコート法を用い た以外は全て実施例1と同じ方法により、シリカメソ構 造体薄膜を作成した。

【0045】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基 板を、X線回折分析で測定した結果、面間隔4.43n mの、ヘキサゴナル構造の(100)而に帰属される強 20 い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細 孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回 折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカ は非晶質であることがわかった。

【0046】この薄膜試料に関して、チューブ状細孔の 配向方向を調べるために、面内X線回折分析を行った。 実施例1と同様に、膜面に垂直な(110)面回折強度 の面内回転角度依存性を測定した。この場合、0°の位 置は任意の方向に設定することができる。この場合に は、観測されたプロファイルは、実質的に、回転角度に いことを示している。

【0047】本比較例により、基板の中心を回転軸に合 わせてスピンコートを行った場合には、チューブ状細孔 の配向性を有するメソ構造体の形成が造成できないこと が示された。

【0048】実施例2

本実施例は、本発明のスピンコート法によりチューブ状 細孔が一方向に配向した酸化スズメソ構造体薄膜を作成 した例である。ポリエチレンオキシド10ステアリルエ まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板 40 ーテル (Aldrich 社製) 2gを、エタノール (キシダ化学(株)製)20gに溶解させ、完全に溶解

した後に塩化スズ (SnC1,) 5. 2gを添加した。 この混合溶液を30分間攪拌した後に、純水を1g添加 して前駆体溶液として用いた。

【0049】実施例1で用いたのと同じ、温度25℃、 湿度60%の恒温湿槽内に設置されているスピンコーテ ィング装置と、同じ基板ホルダーを用いて、実施例1と 同じガラス基板上に、2000rpmで30秒間回転さ せ、膜を作製した。これを室温で72時間放置乾燥し、

50 酸化スズメソ構造体薄膜を作成した。

【0050】この薄膜をX線回折分析で分析したところ、面間隔4、75nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰展される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。

【0051】この薄膜を面内X線回折分析で測定したと ころ、膜面に墨値な(110)面に帰属される回折ピー 少が観測された。このピークの回折強度の面角角度依存 性を測定した。この場合にも、基板上における遠心力の 方向を0°とした。その結果、本実施例で作成した酸化 10 スズメソ構造体薄膜の場合にも、実施例1で観測された ように、0°を中心としたガウシアン型のプロファイル が観測され、チューブ状の細孔が、遠心力の方向に配向 していることが明らかになった。また、その半値幅か ら、メンデャンネルの配向か市は半値幅が約52°であ ることが確認された。

[0052] 本実施例により、本発明の方法によって、 一軸配向性のチューブ状の細孔をする酸化スズメソ構造 体の薄膜が形成できることが示された。

[0053]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 スピンコート時に、基板をスピンコーティング装置の回 転軸の外側に保持し、基板しの前駆体溶液に一方向の遮 か力を印加することにより、任意の基板上に、配向性の チューブが組孔を有するメン構造体複膜及びメソポーラ ス薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメソ構造体薄膜の一例を示す模式図で ある。

【図2】本発明における基板の保持の一例を示す概略図 である。

【図4】図3の基板ホルダーのBB線断面図である。

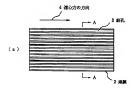
【図5】本発明の実施例1で作製したシリカメソ構造体 について観測された面内X線回折分析における(11

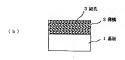
0) 面の試料面内回転角度依存性を示すプロファイルを 示す図である。

【符号の説明】

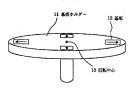
- 1 基板
- 2 薄膜
- 3 細孔
- 4 遠心力の方向 11 基板ホルダー
- 20 12 基板
 - 1.3 回転中心
 - 2.1 中空の回転軸
 - 2.2 激
 - 23 溝の中心に形成された孔
 - 2.4 空洞

[図1]

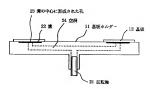


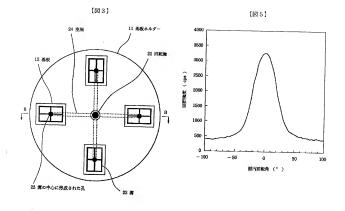


[図2]



[図4]





フロントページの続き

F 夕一ム(参考) 4G072 AA25 BB09 BB13 BB15 GG01 HH30 KK17 NN21 RR12 UU11 UU15